

Partial translation of JP3-220305

(page 4, lines 2 to 5 in the upper left column)

The spinning solution may contain chemical substances such as a resin which is compatible with the polymer constituting the fibrous substance, a plasticizer, a UV absorber and a small amount of dye.

(Claims on page 1)

1. A method of producing a fibrous substance electrospun yarn having a diameter of less than $0.5\text{ }\mu\text{m}$ comprising:
 - stretching a spinning solution toward an electrode by introducing the spinning solution to the interior of the electric field by using an electrode with a tip, and
 - collecting fibrous substance thus formed,
 - wherein the surface tension of the spinning solution is at most 27.5 dyn/cm and
 - the evaporation rate of the spinning solution is at most 240 when that of butyl acetate is 100.
2. The method according to claim 1
 - wherein the viscosity η is within the following range:
$$10 < \eta < 1.10 \times \text{Mr}^{0.75} \text{ cps}$$
 - in which Mr is a relative molecular weight (Mp/Ms) of polymer (Mp) to solvent (Ms).

(Example 1 on page 7)

Polyvinylbutyral (Hoechst, West Germany, B60T, weight average molecular weight: 50,000-56,000) was used as a polymer for forming a fibrous substance. The polymer was dissolved in a mixed solution of n-propyl alcohol and acetonitrile (1:1) to obtain a 10% solution.

The evaporation rate of this solvent was 234, the surface tension was 21.5 dyn/cm and the viscosity was 70 cps.

Next, a transparent conductive layer of 500 Å thick (base materials: indium oxide and tin oxide, 95:5 mol/mol) was formed on a polyester film (100 μm thick) by sputtering and cut into a 7 cm square sample.

The polyvinylbutyral solution was sprayed on the polyester film having the transparent conductive layer for 3 minutes by the electrospinning apparatus in Fig. 2. The flow rate of the polyvinylbutyral solution was 2.0 ml/hr, the electric voltage of the nozzle was 25 kV DC, the electric voltage of the cage was 10 kV and the nozzle height was 23 cm.

The diameter of the obtained fibrous substance was measured by a scanning electron microscope and found to be 0.28 μm in average. Statistically 95% of the substance was the fibrous substance having a diameter of less than 0.5 μm, and the volume proportion of the crop (diameter of at least 1 μm) was 4%.

⑫ 公開特許公報(A)

平3-220305

⑤ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月27日

D 01 D 5/26
B 01 D 39/16
D 01 D 1/02

A

7438-4L
6703-4D
7438-4L※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 静電紡糸の製造方法

⑯ 特 願 平2-312740

⑰ 出 願 平2(1990)11月20日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)11月21日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-300764

㉑ 発 明 者 金 子 明 成 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

㉒ 発 明 者 人 見 千 代 次 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

㉓ 発 明 者 星 川 潤 茨城県つくば市和台47番地 アイ・シー・アイ・ジャパン
株式会社技術研究所内

㉔ 出 願 人 アイ・シー・アイ・ジ 東京都千代田区丸の内1丁目1番1号 パレスビル
ヤパン株式会社

㉕ 代 理 人 弁理士 八木田 茂 外3名
最終頁に続く

明細書

1. 発明の名称 静電紡糸の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 紡糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、紡糸液を電極に向けて曳糸し、形成される繊維状物質を捕集する静電紡糸法において、該紡糸液の表面張力を27.5dyn/cm以下とし、かつ蒸発速度を酢酸ブチルを100としたとき、240以下とすることを特徴とする直径が0.5 μm未満の繊維状物質静電紡糸の製造方法。

2. 紡糸液を構成するポリマーと溶媒の相対分子量をMrとした時、粘度ηが10<η<1.10Mr^{0.75}cpsであることを特徴とする請求項1に記載の静電紡糸の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、静電紡糸法による、直径が0.5 μm未満の繊維状物質の製造方法に関する。

(従来技術)

紡糸法については、静電紡糸法だけでなく、延

伸法及び押出し法があるが、押出しだけでは、直径が1 μm未満の繊維状物質は得られない。延伸をかけることで、直径が1 μm未満の細い繊維状物質は得られるが、繊維状物質の軸方向と円周方向の間で屈折率差が発生する。

また、延伸法や押出し法で、直径が0.5 μm未満の繊維状物質を得ることは、かなり困難であり、たとえ可能となったとしても、延伸中に切断が発生しやすい。また、生産効率の観点からしても延伸法や押出し法では一つのノズルから1本しか繊維状物質が得られないが、静電紡糸法では、多数の繊維状物質が得られるという長所もある。従って、直径が0.5 μm未満の繊維状物質を製造するには、静電紡糸法が、延伸法や押出し法より優れている。

液体、例えば繊維形成物質を含有する溶液等の静電紡糸法は公知であり、後述の引用文献など、多くの特許明細書並びに一般文献に記載されている。

静電紡糸法は、液体を電場内に導入し、これに

より、液体を電極に向かって曳かせ、繊維状物質を形成させる工程を包含する。普通、繊維形成物質は溶液から曳き出される間に硬化させる。硬化は、例えば冷却（例えば、紡糸液体が室温で固体である場合）、化学的硬化（例えば、硬化用蒸気による処理）または溶媒の蒸発（例えば、脱水）などにより行われる。また、製品の繊維状物質は、適宜に配置した受容体上に捕集され、必要ならばそこから剥離することもできる。

繊維状物質が、適切な厚みの繊維状物質の集合体（以下「繊維状集合体」という。）の形態で捕集される場合、得られる繊維状集合体の有する固有の気孔性のために、繊維状物質の組成、付着密度、直径、固有強度並びに繊維状集合体の厚み及び形状に応じて、後述するように広汎多種の用途を持つ不織材料が得られる。また、得られた繊維状集合体を他の物質で後処理して諸性質を変えること（例えば、強度または耐水性の向上）も可能である。

以下、公知の特許明細書に基づき、従来の技術

543号、特開昭55-76,156号、同63-89,165号は、静電紡糸の特許であるが、いずれも繊維状物質の直径が細くても $1\mu\text{m}$ と、応用される利用分野からの要求より太い。また、これらの明細書中に記載されている溶媒はジメチルホルムアミド及びジメチルホルムアミド/メチルエチルケトン（3:2）であり、いずれも表面張力が高い。

特開昭56-501,325号は、加熱することによりポリマーを溶融させて静電紡糸するもので、溶媒を使わず、紡糸した繊維状物質の直径も $5\mu\text{m}$ と太い。

更に、静電紡糸法による繊維状集合体の従来技術としては、特願平1-128,000号が挙げられるが、この明細書中の実施例においては、以下のポリマーの、以下に示された溶媒による溶液が、紡糸液として記載されている。

(1) 実施例1

ポリマー…ポリビニルブチラール
溶媒 …イソプロピルアルコール
の6%溶液

について説明する。

特公昭53-28,548号においては、無端の電極を用いた静電紡糸法により、繊維フィルターを目的として、最少 $0.4\mu\text{m}$ の細い繊維状物質が得られているが、この方法は無端の電極を用いているため、紡糸の方向に指向性がなく、空間全体に紡糸され、製造時の生産効率が著しく低い。また、明細書中には記載されていないが、繊維状物質の直径のバラツキが大きいことは、この製造方法から容易に推測できる。記載されている使用溶媒は、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、ジメチルホルムアミドであり、前三種は、蒸発速度が極めて大きく、最後のものは、表面張力が大きい。特公昭59-12,781号においては、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）の静電紡糸が説明されているが、水性分散の例がある程度で、溶媒について詳細な説明がなく、実際得られる繊維状物質の直径も $1\mu\text{m}$ とかなり太く、また溶媒条件の最適化が行われていない。

特公昭62-11,861号、同62-61,703号、同63-

(2) 実施例2

ポリマー…ポリビニルブチラール
溶媒 …イソプロピルアルコール
の10%溶液

(3) 実施例3

ポリマー…ポリビニルアルコール
溶媒 …イソプロピルアルコール/水
(50:50)
の3.5%溶液

このうち(2)については、実施例に示す通りに、繊維状物質の平均直径が $0.5\mu\text{m}$ 以上と太い。また、(1)および(3)においては、確かに $0.5\mu\text{m}$ 未満の細い繊維状物質が得られているが、同時に直径 $1\mu\text{m}$ 以上の粒子（以下クロップという）が多数生成している。

（発明が解決しようとする課題）

本発明は、超微細の分子フィルター、細胞フィルター等の広汎多種の用途を持つ不織材料用に極めて適した直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満のクロップを含まない繊維状物質の製造方法を提供しようとするもの

で、上述の特公昭53-28,548号の製造方法の生産効率、及び製造された繊維状物質の均一性を改善し、また特願平1-128,000号に見られるようなクロップの発生のない繊維状物質の安定した、より容易な製造方法を提供しようとするものである。
(課題を解決するための手段)

本発明は、前述の課題を解決するためになされたものであり、紡糸液を有端電極を用いて電界内に導入することにより、紡糸液を電極に向けて曳糸し、形成された繊維状物質を捕集する静電紡糸法において、該紡糸液の表面張力を 27.5dyn/cm 以下とし、かつ蒸発速度を酢酸ブチルを100としたとき、240以下とすることを特徴とする直径が $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質静電紡糸の製造方法を、更に、紡糸液を構成するポリマーと溶媒の相対分子量を M_r とした時、粘度 η が $10 < \eta < 1.10M_r^{0.75}$ cpsであることを特徴する直径が $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質静電紡糸の製造方法を提供するものである。

本発明における紡糸液とは、繊維形成物質であ

であり、該環境条件は、通常 $0\sim 40^\circ\text{C}$ 、好ましくは $10\sim 25^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $30\sim 90\%$ 、好ましくは $40\sim 65\%$ 、気圧 $0.8\sim 1.1$ 気圧、好ましくは $0.9\sim 1.0$ 気圧を意味する。

本発明の静電紡糸法によって得られる繊維状物質の直径は、実質的に $0.5\mu\text{m}$ 未満である。即ち、本発明によって得られる繊維状物質の直径は、統計学的に80%以上が $0.5\mu\text{m}$ 未満である。紡糸液の粘度 η を $10 < \eta < 1.10M_r^{0.75}$ cpsにすると、得られる繊維状物質は更に細くなり、統計学的にその90%以上の直径が $0.5\mu\text{m}$ 未満であり、かつクロップを含まない繊維状物質が得られる。

また、本発明において、表面張力は、繊維形成物質であるポリマーが紡糸液中で占める割合が比較的小さいことから、溶媒の表面張力をもってその値とする。また混合溶媒の表面張力は、(各溶媒の重量比(%) \times 各溶媒の表面張力)の総和を混合溶媒を用いた紡糸液の表面張力とする。

紡糸液の蒸発速度とは、紡糸液中の溶媒の蒸発速度を指すが、本発明においては、溶剤ハンドブ

るポリマーとそれを溶解する溶媒とからなり、ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ポリアクリロニトリル、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリブタジエン、セルロースアセテート、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレート、エチルセルロース、ポリカーボネート、ポリウレタン、n-ブチルメタクリレート等が挙げられる。

紡糸液は、静電紡糸法により電界内に導入し電極に向かって曳かれ、繊維状物質となる。繊維状物質は、普通紡糸液が曳き出される間に固化されるが、このような固化は、本発明においては主に溶媒の蒸発によってなされる。生成した繊維状物質は、適宜に捕集される。ここで捕集とは繊維状物質を直接電極上に、もしくは受容体を介して、あるいは繊維状物質を電極の上方を通過する電極以外の適宜の手段によって捕集することを意味する。

上記の表面張力、蒸発速度、粘度は、いずれも繊維状物質製造時の環境条件における紡糸液の値

ック(産業図書刊、松田種光、箱島 勝、鎌苅藤行編)による近似式

$$\text{蒸発速度} = (\text{蒸気圧} \times \text{分子量}) / 11$$

を用い、酢酸ブチルを100とした酢酸ブチルに対する相対値である。これは、真の蒸発速度ではないが、本発明では蒸発速度として、蒸気圧 \times 分子量を問題にしていると考えて良い。また、混合溶媒においては、表面張力と同様に、(各溶媒の重量比(%) \times 各溶媒の蒸発速度)の総和を混合溶媒の蒸発速度とする。

紡糸液を構成するポリマーと溶媒の相対分子重量 M_r は、溶媒の分子重量を M_s とし、ポリマーの重量平均分子重量を M_p とすると、 $M_r = M_p / M_s$ で表され、溶媒が混合溶媒である場合は、 M_s として溶媒の分子重量の重量平均値を用いる。また粘度は、紡糸液を東京計器製B型粘度計BL-50により、 25°C で測定した値である。

紡糸液は、ある程度の導電性を有すべきであり、これは極めて広範な範囲で変動する。例えば $1 \times 10^{-9} \sim 5 \times 10^{-1}$ $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$ の範囲の電導度を有

する溶液を用いるのが好ましい。

また紡糸液には、繊維状物質を構成するポリマーと相容性のある樹脂、可塑剤、紫外線吸収剤、若干の染料等の化学物質が混合されていても良い。

更に、繊維状物質の耐熱性やその他の特性を向上させるための架橋剤、硬化剤、反応開始剤、あるいは屈折率調製のための少量の添加剤が混合されていても良い。

繊維状物質を捕集する電極とは、金属、無機物、有機物のいかなるものでも導電性を示ささえすれば良い。また、絶縁物上に導電性を示す金属、無機物、有機物の薄膜を持つものであっても良い。該薄膜は、蒸着、スパッタリング、CVD等の真空技術を用いて、または通常のコーティング技術を用いて形成できる。

紡糸液を静電電界内へ導入するには、任意の便宜の方法を用いることができる。例えば、紡糸液をノズルに供給することによって紡糸液を電界内の適切な位置に置き、そのノズルから紡糸液を電

界によって曳系して繊維化させる。このためには適宜な装置を用いることができ、例えば紡糸液貯槽から紡糸液を注射器筒様の紡糸液保持槽に導き、その先端部に適宜の手段で接地した注射針様の紡糸液噴出ノズルを設置して、紡糸液をその先端まで導く。該噴出ノズルの先端を静電気荷電表面から適切な距離に配置し、紡糸液が該噴出ノズルの先端を出るときにこの先端と荷電表面の間に繊維状物質を形成させる。

図中1は接地した紡糸液噴出ノズルで、繊維状物質の生産速度に従った速度で紡糸液が貯槽から保持槽8を通じて供給される。ベルト2は、駆動ローラ3及びアイドルローラ4によって動く金網で、このベルト2に発生器5(図面ではヴァン・デ・グラフ装置である)が静電気を印加する。ベルト2からの繊維状集合体の収集は、任意の手段、例えば吸引またはエアージェットにより、あるいはベルト2から繊維状集合体を剥離するのに充分な電荷を有する平行な第2のベルトにより行うことができる。図面では、繊維状集合体はベルトに対して回転するローラ7により巻き取る方法を示している。

ノズルの荷電表面からの最適距離は、帯電量、ノズル寸法、紡糸液流量、荷電表面積等に依存するが、20kV程度の電位を有する荷電表面を用いる

界によって曳系して繊維化させる。このためには適宜な装置を用いることができ、例えば紡糸液貯槽から紡糸液を注射器筒様の紡糸液保持槽に導き、その先端部に適宜の手段で接地した注射針様の紡糸液噴出ノズルを設置して、紡糸液をその先端まで導く。該噴出ノズルの先端を静電気荷電表面から適切な距離に配置し、紡糸液が該噴出ノズルの先端を出るときにこの先端と荷電表面の間に繊維状物質を形成させる。

当業者には自明の方法で、紡糸液の微細滴を電界内に導入することもでき、その際の唯一の要件は液滴を電界内に置いて繊維化が起こりうるような距離に荷電表面から離して保持することである。例えば紡糸液滴を金属線のような連続担体上に乗せて電界内に搬入することができる。

紡糸液をノズルから電界内に供給する場合、数個のノズルを用いて繊維状物質の生産速度を上げることができる。例えば、有孔板(孔にはマニホールドから紡糸液を供給する。)が用いられる。

第1図に示す一具体例においては、繊維状物質

ときには、10~20cmの距離が適当であった。

また、印加される静電気電位は、一般に5~1,000kV、好ましくは10~100kV、一層好ましくは15~35kVである。所望の電位は、任意の適切な方法で作れば良く、第1図では普通のヴァン・デ・グラフ装置を示したが、ほかの市販の装置も使用することができる。

いずれの場合も、静電気を電荷表面から逃さないことが望ましく、例えば電荷表面が付帯設備である繊維捕集用ベルトなどと接触している場合には、そのベルトは非導電性材料でなければならない。しかし、ベルトはまた電荷表面と紡糸液を絶縁してはならない。ベルトとしては、メッシュ寸法3mmの薄いポリエステル“テリレン(登録商標)”製ネットが好都合であった。装置の支持体、ベアリング等は、当然適切に絶縁すべきである。

次に、別の一具体例である第2図に示した装置について説明する。

内部に金属端子を持つノズル11は、内径0.2mmで数10kVの電圧が印加される。紡糸液は、ノズ

ル11の先端から通常1~50ml/hr、好ましくは2~20 ml/hrの流量で流れ出し、高電場のために曳系され、細い繊維状物質が形成される。ノズルに対向する位置に接地された透明電極付きの基板12が置かれ、この基板の上に繊維状物質が堆積する。この際、図中に示したように補助電極13にノズル11よりも低い電圧を印加し、得られた繊維状物質を無駄なく基板12に堆積させることも可能である。補助電極13を設けなくても静電紡糸には指向性があり、かなり高生産効率で繊維状物質が基板に堆積するが、補助電極の使用は、より好ましい。この補助電極は、通常ケージと称される。

補助電極の最適電圧は、ノズルの高さ、補助電極の高さ、中心からの距離、ノズル電圧等さまざまな要因に依存するが、通常0~20kV程度で良いが、好ましくは0~10kV程度である。

繊維状物質が堆積する基板は、図中には記載されていないがX-Yステージにより移動させながら静電紡糸し、均一な堆積物を得ることが望ましい。また特願平1-128,000号に記載されている

い繊維状物質が形成されるからであると考えられる。

表面張力は、これを大きくするとクロップが生成し、同時に細い繊維状物質が形成されやすくなるが、これは表面張力が大きいと、粒子が形成されやすく、従って繊維状物質が電界中を飛翔する間にその表面張力でクロップが生成されるものと理解される。また飛翔中にクロップが生成すると、クロップとクロップの間の繊維状物質は両方から引っ張られ、結果として細い繊維状物質が形成されやすくなる。このような紡糸液でクロップの生成を押さえるためには、紡糸液の粘度、即ち繊維形成物質の濃度を上げなければならない、このことは、紡糸液中の繊維形成物質の量を増やし太い繊維状物質を形成させる結果に導くが、表面張力を低くすることにより、クロップの生成は押さえることができる。

本発明者等は、種々の実験を重ねた結果、表面張力、蒸発速度及び粘度の三者を規定することにより、クロップを含まない細い繊維状物質の形成

ように、複数個のノズルを用いて連続的に繊維状集合体を製造することも可能である。

本発明の静電紡糸の製造方法によれば、第1図及び第2図に示したように静電紡糸の装置も電極も共に有端であるため紡糸時に指向性があり、したがって生産効率は高い。

以上、本発明の繊維状物質製造時の好ましい条件をまとめてみると、ノズル電圧15~35kV、補助電極(ケージ)電圧0~10kV、ノズル高さ5~20cm、紡糸液流量2~20ml/hrであり、この条件下で、紡糸液が同じであれば、製造される繊維状物質の直径は、これらの条件にほとんど影響されない。

どの紡糸液でも、繊維状物質の直径と蒸発速度の関係は、蒸発速度が大きくなると繊維状物質の直径が大きくなり、該速度が小さくなると、繊維状物質の直径が細くなると共に、クロップも生成しやすくなる。これは、紡糸液が電極に向かって飛翔している間に、それが電界中で細繊維化される前に、蒸発速度が大きいと溶媒が蒸発してしまい太

が可能になることを見いだした。

本発明によれば、紡糸液の表面張力を27.5dyn/cm以下とし、かつ蒸発速度を酢酸ブチルを100としたとき、240以下とすることにより直径1 μ m以上のクロップを殆ど含まず、かつ少なくともその80%以上が0.5 μ m未満の直径を有する細い繊維状物質が得られる。また更に、紡糸液の粘度を $10 < \eta < 1.10 \text{ Mr}^{0.75} \text{ cps}$ とすることにより、同様に直径1 μ m以上のクロップを殆ど含まず、かつ少なくともその80%以上が0.4 μ m未満の直径を有するより細い繊維状物質が得られる。

紡糸液の表面張力が27.5dyn/cmを超えるか、または蒸発速度が240を超えるときには、形成された繊維状物質は直径1 μ m以上のクロップを含むか、または80%以上が0.5 μ m未満の直径を有する細い繊維状物質が得られない。蒸発速度と表面張力が、この二つの値のいずれかを少しでも越え、ると、クロップが急に生成しやすくなるか、または繊維状物質の直径が大きくなっていく。つまり、この場合は細い繊維状物質が得られても、クロッ

ブを多数含むか、あるいは太い繊維状物質が多数形成される。

粘度については、粘度を下げ、繊維形成物質成分を少なくすることによって溶媒の量が増え、電界中に繊維状物質が溶媒を含んで滞留する時間が長くなり、このため細い繊維状物質を形成することができる。ただし粘度を下げ過ぎると、クロップが生成されやすくなる。粘度を高くすると、これと逆のことが起こる。

また、紡糸液中に含有されるポリマーの重量平均分子量を増加させると、 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の直径を持つ繊維状物質が、上記静電紡糸法によって容易に形成することができる。

これは、重量平均分子量の大きいポリマーは、分子鎖が長く、これがうまくからみ合うと、細長い繊維を作りやすく、従って分子量が低い場合と異なりクロップ（もしくは球状の物質）が生成しにくいことに依ると考えられる。

しかしながら、重量平均分子量の大きいポリマーを含有させると紡糸液の粘度が増加する。つま

様に該粘度及び該相対分子量をそれぞれ η_0 と M_{r0}

とし、これら η_1 、 η_0 、 M_{r1} 及び M_{r0} を、 $\eta = A \times M_r^B$ の式に代入し、連立方程式を作り、A 及び B を求めた。

また重量平均分子量 175,000 と 220,000 の高密度ポリエチレンを用いて、エチルシクロヘキサンを溶媒として2種類の系の紡糸液を調整し、同様の試験を行い、A 及び B を求めた。

ポリビニルブチラールと高密度ポリエチレンとも、得られた A 及び B は、10% 以内の誤差であり、ほぼ同一であった。その結果、この粘度の上限値 η_0 は、次式で表されることが分かった。

$$\eta_0 = 1.10 M_{r0}^{0.75}$$

ここで、 M_r はポリマーと溶媒の相対分子量で、溶媒の分子量を M_s とし、ポリマーの重量平均分子量を M_p とすると、 $M_r = M_p / M_s$ である。

以上のように有端電極を用いる静電紡糸法において、紡糸液に使う溶媒の蒸発速度、表面張力及び粘度を限定することにより、直径 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の細い繊維状物質を効率よく製造することがで

り、粘度については、前述した通り低い方が細い繊維状物質を形成することができ、従って粘度に関して上限値が存在するが、その上限値は、紡糸液中のポリマーの重量平均分子量に依存する。重量平均分子量が大きくなれば、その上限値も大きくなる。

本発明者等は、この上限値を確定するため、重量平均分子量 53,500 のポリビニルブチラールポリマーをアセトニトリル/シクロヘキサノン (1 : 1、重量比) 混合溶媒に溶解した系と、重量平均分子量 206,000 のポリビニルブチラールポリマーをアセトニトリル/シクロヘキサノン (1 : 1、重量比) 混合溶媒に溶解した系を調整し、紡糸液とし、上述の静電紡糸法で、濃度、即ち粘度を変化させて、繊維状物質を作成した。

重量平均分子量 53,500 のポリビニルブチラールポリマーの系で、直径が $0.4\ \mu\text{m}$ 未満の繊維状物質が得られる最も大きい粘度を η_1 、その相対分子量 M_r を M_{r1} とし、また、重量平均分子量 206,000 のポリビニルブチラールポリマーについても同

きる。

本発明のポリマーと溶媒の組み合わせは、以下実施例で示すが、例えば、ポリアクリロニトリルには、ジメチルホルムアミド、アセトニトリルなどを溶媒として、またポリエチレンテレフタレートには、ヘキサフルオロプロパノール、ジメチルホルムアミド、ブチルアルコールなどを溶媒として用いることができる。

本発明によって製造される繊維状物質またはその集合体である繊維状集合体は、実施例 3、7 等に於て示される液晶表示素子（英国特許出願 8,729,344 号、8,812,135 号及び特願平 1-128,000 明細書参照）の主要な部分として使用されるが、このような用途のほか、細い繊維状集合体は非常に貴重なものであり、以下に示すような種々の分野に応用できる。

(1) 繊維フィルター

従来の紡糸法による繊維は、一般に $10\ \mu\text{m}$ 以上の直径を持つ繊維を提供する。 $0.5\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を効果的に捕捉するための繊維フィルター

を製造するために $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の直径を持つ繊維状物質のみから成る繊維状集合体が要求されている。

(2) 多孔性シート状製品

例えば電解電池用隔膜、蓄電池用セパレーター、燃料電池成分透析膜などに応用できる多孔性シート。ポリマーが適切な特性を有するときには、非濡れ液体（非親和性液体）から濡れ液体（親和性液体）を分離する隔膜としても使用できる。

(3) 医療用人工器官のライニング材料

人工心臓や人工血管の壁面は、接触する血液等の生体内生体物質と相容性を持たなければならない。この相容性は、これら人工器官の壁表面上に適切な物質よりなる繊維を薄くライニングすることによって改善することが分かっている。このライニング材料の主要な必要条件は、

- (i) 細胞寸法に比べて繊維の直径が小さいこと。例えば直径は、 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 、より望ましくは $0.3\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ であり、出来るだけ細い

繊維を用いる方が、より理想的なライニング材料を得ることができる。

- (ii) ライニングは、そのなかに細胞の侵入を許容するのに十分な多孔性を持つこと。理想的な平均気孔寸法は、 $5\sim 25\text{ }\mu\text{m}$ 、望ましくは $7\sim 15\text{ }\mu\text{m}$ である。

- (iii) ライニングの厚みは、好ましくは、 $10\sim 50\text{ }\mu\text{m}$ である。

- (iv) ライニングは、ライニングされるべき壁面に、上記の特性を損なわない方法で接着可能であること。

- (v) ライニング中に生体や細胞に対して有害な物質を含まないこと。

本発明にかかわる静電紡糸法によれば、例えば、ポリマーとしてフッ化炭化水素やポリウレタンを使用して、上記の要件を満足するライニング材料を形成することができる。

⁴(6) 細胞培養・バイオリクター用の固定化用坦体

直径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満に繊維化された繊維状物質に

、酵素や微生物を固定化して、細胞培養やバイオリクター用の固定化用坦体として利用することができる。

以下に、本発明の実施例を示すが、本発明は、これらに限定されるものではない。

また、混合溶媒を用いる場合の混合比は、重量比を示す。

[実施例 1]

繊維状物質を形成するポリマーとしてポリビニルブチラール（西独ヘキスト社製、B60T、重量平均分子量 $50,000\sim 56,000$ ）を用い、このポリマーをn-プロピルアルコールとアセトニトリル1:1の混合溶媒に溶解して10%溶液とした。

この溶媒の蒸発速度は234、表面張力は 21.5 dyn/cm で粘度は 70 cps であった。

次に、酸化インジウムと酸化スズ（95:5=モル比）を基材とする透明導電層を $100\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム上にスパッタリング法で 500 Å の厚さに形成し、切断して $7\text{ cm}\times 7\text{ cm}$ の試験片を作成した。

次に、上記のポリビニルブチラール溶液を、第2図の静電紡糸装置を用いて、上記の透明導電層を持つポリエステルフィルム上に3分間散布した。該ポリビニルブチラール溶液の流量は 2.0 ml/hr であり、ノズル電圧は、 25 kV DC 、ケーシング電圧 10 kV 、ノズル高さ 23 cm であった。

得られた繊維状物質の直径を、走査型電子顕微鏡で測定したところ、平均直径は $0.28\text{ }\mu\text{m}$ であり、直径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は、統計学的に95%で、クロップの体積比率は4%であった。

[比較例 1]

実施例1のポリマーを用いたが、溶媒としてイソプロピルアルコールを用いた。この溶媒の蒸発速度は250で、表面張力は 21.7 dyn/cm であった。

以下実施例1と同様に静電紡糸法で繊維状物質を形成させた。ポリマー濃度6%（粘度 64 cps ）にすると、繊維状物質の直径は平均 $0.31\text{ }\mu\text{m}$ でクロップの体積比率は40%であった。濃度を上げるとクロップは徐々に減少し、ポリマー濃度10%で、クロップの体積比率が5%に減少したが、繊維

状物質の直径は平均 $0.60\mu\text{m}$ と太くなった。また直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は統計学的に25%存在していた。

【実施例2】

繊維状物質を形成するポリマーとして、ポリビニルブチラール（積水化学工業製、BM5、重量平均分子量53,500）を用い、このポリマーをシクロヘキサノンとアセトニトリルの1:1の混合溶媒に溶解して7%溶液とした。

この溶媒の蒸発速度は183、表面張力は27.0dyn/cmで粘度は64cpsであった。

次に、酸化インジウムと酸化スズ（95:5=モル比）を基材とする透明導電層を $100\mu\text{m}$ 厚のポリエステルフィルム上にスパッタリング法で500Åの厚さに形成し、切断して $7\text{cm}\times 7\text{cm}$ の試験片を作成した。

次に、上記のポリビニルブチラール溶液を、第2図の静電紡糸装置を用いて、上記の透明導電層を持つポリエステルフィルム上に3分間散布した。該ポリビニルブチラール溶液の流量は 2.0ml

は平均 $0.52\mu\text{m}$ と太くなった。また直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は統計学的に35%存在していた。

【実施例3】

実施例1で調製した紡糸液と同一の溶液を用い、このポリビニルブチラール溶液50gに、架橋剤としてCoronateHL（日本ポリウレタン製）0.25gを加え、均一に溶解するまで混合した。次いで、酸化インジウムと酸化スズ（95:5=モル比）を基材とする透明導電層をポリエステルフィルム上にスパッタリング法で500Åの厚さに形成し、切断して厚さ $100\mu\text{m}$ の $7\text{cm}\times 7\text{cm}$ の試験片を作成した。次に、上記のポリビニルブチラール溶液を、第2図の静電紡糸装置を用いて、上記の透明導電層を持つポリエステルフィルム上に3分間散布した。該ポリビニルブチラール溶液の流量は 2.0ml/hr であり、ノズル電圧は、25kVDC、ケーシング電圧10kV、ノズル高さ23cmであった。

得られた透明な繊維状集合体とポリエステルフィルムの集成体のポリビニルブチラールの架橋を

hr であり、ノズル電圧は、25kV DC、ケーシング電圧10kV、ノズル高さ23cmであった。

得られた繊維状物質の直径を、走査型電子顕微鏡で測定したところ、平均直径は $0.38\mu\text{m}$ であり、直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は、統計学的に86%で、クロップの体積比率はわずかに5%であった。

【比較例2】

実施例2のポリマーを用いたが、溶媒としてシクロヘキサノン、メチルアルコール、アセトンを46:53:1で混合した溶媒を用いた。

この溶媒の蒸発速度は182で、表面張力は28.2dyn/cmであり、粘度は、8%溶液が35cps、12%溶液が300cpsであった。

以下実施例2と同様に静電紡糸法で繊維状物質を形成させた。ポリマー濃度8%では、繊維状物質の直径は平均 $0.30\mu\text{m}$ で、クロップの体積比率は45%に達した。濃度を上げるとクロップは徐々に減少し、ポリマー濃度12%においてクロップの体積比率が7%に減少したが、繊維状物質の直径

完結させるため、この集成体を恒温器に入れ、 50°C で1週間放置した。

架橋処理後の繊維状集合体とポリエステルフィルムの集成体の繊維状物質の直径を、走査型電子顕微鏡で測定したところ、平均直径は $0.28\mu\text{m}$ であり、クロップはほとんど存在しなかった。

これに引き続き、液晶物質ZLI1289（Merck社製）をこの繊維状集合体に浸透させ、別の透明導電性層を有するポリエステルフィルムで液晶物質が充填した繊維状集合体を挟み液晶表示素子を作製した。

得られた液晶表示素子を、第3図に示した光学系を用いて、素子のコントラスト（電圧印加時の光透過量/電圧無印加時の光透過量で表される）を評価した。

第3図の装置は、He、Neレーザー発生機15により発生させたHe、Neレーザー16（6,320Å、出力5mW、ビーム径1mm）を、液晶表示素子表示部17に透過させ、液晶表示素子交流電源18による印加時と無印加時の該素子表示部の光透過量を、受

光素子であるフォトダイオード19(浜松フォトニクス製SI226)を用いて、その出力電圧をアンプ20によって測定した。また、液晶表示素子表示部は、電圧印加時において20Vの50Hz sin波で駆動した。コントラストは、

20V 駆動で … 60

30V 駆動で … 90

であった。

[比較例3]

繊維状物質を形成するポリマーとして、実施例3と同じものを使用して、溶媒としてイソプロピルアルコール(蒸発速度は250で、表面張力は21.7dyn/cm)を用い溶解し6%溶液及び10%溶液を調製した。粘度は6%溶液が64cps、10%溶液が382cpsであった。

次いで、これらの溶液を実施例3と同一条件で静電紡糸した。

6%溶液からは、平均直径 $0.30\mu\text{m}$ の多数のクロップが存在する繊維状物質が形成され、10%の溶液からは、平均直径 $0.65\mu\text{m}$ のクロップが殆ど

としてテリレン(登録商標)の20cm幅のネットを用い、20本の1ml注射器を用いて、接地された注射針の先端をネットから20cm離して、ローラ上の荷電を20kVとして紡糸した。繊維状物質は約16cmの幅にわたって付着した。

得られた繊維状物質の直径を、走査型電子顕微鏡で測定したところ、平均直径は $0.45\mu\text{m}$ であり、直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は、統計学的に81%で存在し、クロップはほとんど見られなかった。

[実施例5]

繊維状物質を形成するポリマーとして、ポリエチレンテレフタレート(東洋紡製、RF500)を用い、このポリマーをヘキサフルオロプロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド、1-ブチルアルコールの18:32:50の混合溶媒に溶解して3%溶液とした。

この溶媒の10℃における蒸発速度は229、表面張力は26.6dyn/cmであった。

以下実施例4と同様に静電紡糸したが、蒸発速

でない繊維状物質が形成された。また、後者の繊維状物質には、直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質が統計学的に15%存在していた。

更に、これらの繊維状物質につき、実施例3と同様に液晶表示素子表示部を作成してコントラストを評価すると、結果は下記のものであった。

コントラスト	20V	30V
6%溶液	23	31
11%溶液	7	8

[実施例4]

繊維状物質を形成するポリマーとしてポリアクリロニトリル(Scientific Polymer Products Inc社製)を用い、このN,N-ジメチルホルムアミドとアセトニトリルの4:6の混合溶媒に溶解して3.5%溶液とした。

この溶媒の蒸発速度は208.4、表面張力は25.5dyn/cmであった。

次に、上記のポリアクリロニトリル溶液を、第1図の静電紡糸装置を用いて紡糸した。ベルト

度を低く保つため実験温度は10℃に保持した。

得られた繊維状物質の直径を、走査型電子顕微鏡で測定したところ、平均直径は $0.44\mu\text{m}$ であり、直径 $0.5\mu\text{m}$ 未満の繊維状物質は、統計学的に82%で存在し、クロップはほとんど見られなかった。

[実施例6]

繊維状物質を形成するポリマーとして、重量平均分子量206,000のポリビニルブチラールを用い、このポリマーを、シクロヘキサノン(分子量98.15)とアセトニトリル(分子量41.05)の1:1の混合溶媒(平均分子量69.6)に溶解して5%及び6%溶液を調整した。

これらの溶液の粘度は、それぞれ370cps及び510cpsであった。またこの系の η_0 は、次式で計算されるように441cpsであった。

$$\eta_0 = 1.10 \text{Mr}^{0.76} = 1.10(206,000/69.6) = 441$$

これらの溶液を紡糸液として第2図の装置で静電紡糸を行うと、クロップを含まない繊維状集合体を得られた。走査型電子顕微鏡で測定した繊維

状物質の直径の平均は、

5 % 溶液 ... 0.36 μm

6 % 溶液 ... 0.45 μm

であり、5 % 溶液は、 η_0 より粘度が小さく0.5 μm 未満の繊維状物質の統計学的割合は、90%以上であった。

[実施例7]

繊維状物質を形成するポリマーとして、重量平均分子量175,000 及び220,000 の高密度ポリエチレンを用い、これらを、エチルシクロヘキサンに溶解した。

重量平均分子量175,000 のポリマーについては、4.5 %、5.5 % の溶液を調製し、溶液の粘度は、それぞれ290cps、410cpsであり、この系の η_0 は、実施例6と同様の方法で計算し、324cpsであった。

重量平均分子量220,000 のポリマーについては、4 %、5 % の溶液を調製した。溶液の粘度は、それぞれ240cps、340cpsであり、またこの系の η_0 は、計算により273cpsであった。

この溶液を紡糸液として第2図の装置で静電紡糸を行うと、クロップを含まない繊維状集合体を得られたが、走査型電子顕微鏡で測定した繊維状物質の直径の平均は0.43 μm であり、0.5 μm 未満の繊維状物質の統計学的割合は、85%であった。紡糸液の粘度が本発明の粘度上限値 η_0 を超えているので、上記統計学的割合は、80%は超えているが90%を超えることが出来なかった。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば有端電極を用いる静電紡糸装置により、紡糸液の表面張力を27.5 dyn/cm以下とし、かつ蒸発速度を240 以下とすることに依り、更に紡糸液を構成するポリマーと溶媒の相対分子量を M_r とした時、粘度 η_0 が $10 < \eta_0 < 1.10 M_r^{0.75}$ cps の範囲内とすることにより、0.5 μm 未満の直径を持つ良質の繊維状物質を効率良く製造することができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図はそれぞれ静電紡糸装置の例を示した略図である。第3図は、コントラスト測定

これらの溶液を紡糸液として第2図の装置で静電紡糸を行うと、クロップを含まない繊維状集合体を得られた。走査型電子顕微鏡で測定した繊維状物質の直径の平均は、以下の通りであった。

高密度ポリエチレン の重量平均分子量	紡糸液 の濃度	平均 直径
1) 175,000	... 4 % ...	0.35 μm
2) 175,000	... 5 % ...	0.47 μm
3) 220,000	... 4.5 % ...	0.32 μm
4) 220,000	... 5.5 % ...	0.42 μm

上記1)及び3)で得られた繊維状物質は、それぞれ本発明における粘度条件を満足しており、0.5 μm 未満の直径の繊維状物質の統計学的割合は、それぞれ92%及び93%であった。

[実施例8]

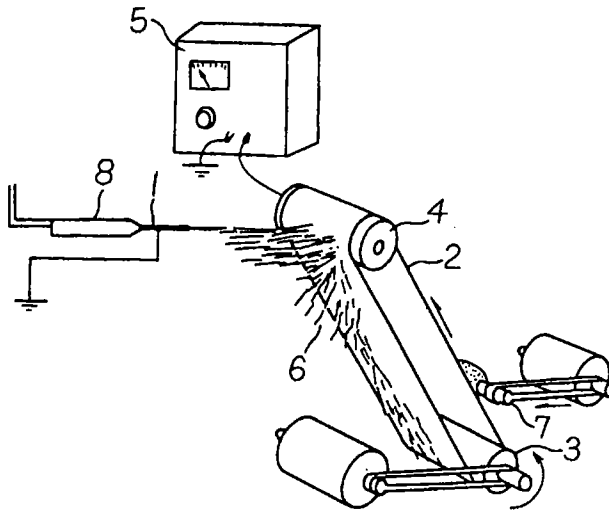
繊維状物質を形成するポリマー及び溶媒として、実施例2と同じものを使用して8 % 溶液を調製した。この溶液の粘度は180cpsであり、本発明の粘度の上限値である $\eta_0 = 160.5$ より大きかった。

測定法を示す略図である。

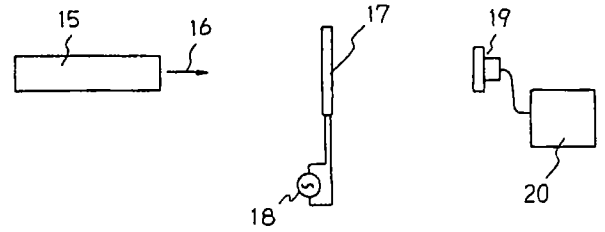
図中の符号はそれぞれ次の意味を持つ。

- 1 ... 紡糸液噴出ノズル
- 2 ... ベルト
- 3 ... 駆動ローラ
- 4 ... アイドルローラ
- 5 ... 静電気発生器
- 6 ... 繊維状物質
- 7 ... ローラ
- 8 ... 紡糸液保持槽
- 11 ... ノズル
- 12 ... 基板
- 13 ... 補助電極
- 14 ... 紡糸液供給管と高圧電線
- 15 ... He Ne レーザー発生機
- 16 ... He Ne レーザー
- 17 ... 液晶表示素子表示部
- 18 ... 液晶表示素子交流電源
- 19 ... フォトダイオード
- 20 ... アンプ

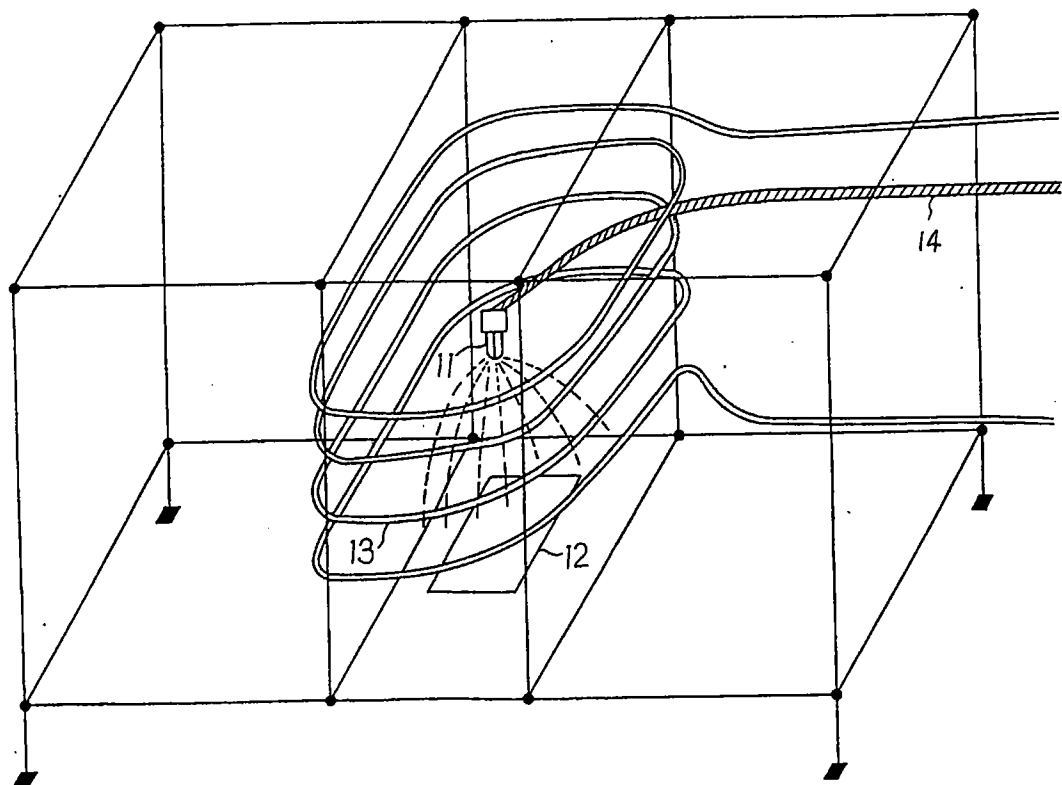
第1図



第3図



第2図



第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

D 01 F 6/50
D 04 H 1/42
1/72

識別記号

庁内整理番号

X 7199-4L
C 7438-4L
7438-4L